

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 28 FEB 2005

PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054526	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/004819	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06.05.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16.05.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/08, C08G18/75, C08G18/24, C08G18/48, C08G18/42, C08G18/66		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - ☒ Grundlage des Bescheids
 - ☐ Priorität
 - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 23.09.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.02.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, S Tel. +49 89 2399-7869 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1, 3, 4, 6, 7, 9-17 in der ursprünglich eingereichten Fassung
2, 5, 8 eingegangen am 21.09.2004 mit Telefax

Ansprüche, Nr.

1-10 eingegangen am 07.02.2005 mit Telefax

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/004819

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-10
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-10
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-10
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO 02/064657 A (ANTONIETTI MARKUS ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); BASF AG (DE); TIARKS) 22. August 2002 (2002-08-22) .

D2: US-A-3 639 315 (RODRIGUEZ JAIME) 1. Februar 1972 (1972-02-01)

2. **Neuheit**

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft eine wässrige Primärdispersion enthaltend mindestens ein Polyurethan erhältlich durch Umsetzung eines Polyisocyanates (a) mit mindestens einem Polyol mit der Struktureinheit $-(CH_2CH_2O)_w-$, wobei w eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeutet (b1), gegebenenfalls einem anderen Polyol (b2), gegebenenfalls einer Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen ausgewählt aus Thiolen und primären und sekundären Aminen (b3), gegebenenfalls einer Verbindung mit einer isocyanatreaktiven Gruppe (b4) und gegebenenfalls einer ionisch oder potentiell ionischen Aufbaukomponente (c), dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit $-CH_2CH_2O-$ 10-90 Gew.-% des Polyols (b1) und mindestens 3 Gew.-% der Summe der Komponenten (a),(b1),(b2),(b3),(b4) und (c) ausmacht. Das Molekulargewicht der Komponente (b1) beträgt 800-5000 g/mol (siehe Anspruch 1).

Die vorliegende Anmeldung betrifft ferner die entsprechenden Verfahren zur Herstellung der Primärdispersion (Ansprüche 8 und 9) und die Verwendung der Primärdispersionen (Anspruch 10).

Das Dokument D1 offenbart eine wässrige Primärdispersion enthaltend ein Polyurethan basierend auf Dodecandiol ($w \neq 2-200$). Das Molekulargewicht der Alkydharze des Dokumentes D2 ist nicht angegeben, dürfte jedoch über 5000 g/mol liegen.

Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 1-10 der vorliegenden Anmeldung neu gegenüber den Dokumenten D1 und D2.

3. Erfinderische Tätigkeit

Das Dokument D1 wird als nächster Stand der Technik betrachtet.

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich dadurch vom Gegenstand des Dokumentes D1, dass statt eines Dodecandiols ein Polyol mit der Struktureinheit $-(CH_2CH_2O)_w-$, wobei w eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeutet und einem Molekulargewicht von 800-5000 g/mol eingesetzt wird.

Das Problem der vorliegenden Anmeldung war die Bereitstellung einer wässrigen feinteiligen Primärdispersion (siehe Seite 2, Zeile 5-8 der Beschreibung).

Dieses Problem wurde durch die Verwendung eines Polyols mit der Struktureinheit $-(CH_2CH_2O)_w-$, wobei w eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeutet und einem Molekulargewicht von 800-5000 g/mol gelöst.

Diese Lösung wird in Dokument D1 nicht vorgeschlagen und ist auch nicht offensichtlich durch eine Kombination des Dokumentes D1 mit dem Dokument D2, da das Molekulargewicht des Alkydharzes nicht angegeben ist und über 5000 g/mol betragen dürfte.

Folglich beruht der Gegenstand der Ansprüche 1-10 auf einer erfinderischen Tätigkeit gegenüber den Dokumenten D1 und D2.

Patentansprüche

- 1) Wäßrige Primärdispersion, enthaltend mindestens ein Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung
- 5 a) mindestens eines Polyisocyanats,
b1) mindestens eines Polyols, das die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]_w$ ein- oder mehrfach aufweist,
b2) gegebenenfalls mindestens eines Polyols, das ein anderes als b1) ist,
b3) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei gegen-
10 über Isocyanat reaktive Gruppen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen, aufweist,
b4) gegebenenfalls mindestens ein monofunktionelles Monomer mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und
c) gegebenenfalls mindestens eine ionische oder potentiell ionische Aufbau-
15 komponente,
dadurch gekennzeichnet, daß
w eine positive ganze Zahl von 2 bis 200 bedeutet,
die Verbindung b1) ein Molgewicht von 800 bis 5000 g/mol aufweist,
der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 44 g/mol, an
20 dem Polyol b1) von 10 bis 90 Gew% ausmacht und
der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 44 g/mol, an der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) mindestens 3 Gew% ausmacht.
- 25 2) Primärdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polyols b1) mindestens 500 g/mol beträgt.
- 3) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyol b1) um ein Ethylenoxid und Propylenoxid
30 enthaltendes Copolymer handelt.
- 4) Primärdispersion gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Copolymer um ein Block-Copolymer handelt.
- 35 5) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol b1) mindestens eine endständige Struktureinheit $-CH_2-O-H$ aufweist.
- 6) Primärdispersion gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich
40 bei dem Polyol b1) um ein Polyesterol handelt.

- 5 7) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Autosizer 2 C unter 100 nm beträgt.
- 10 8) Verfahren zur Herstellung einer Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), b1), gegebenenfalls b2), gegebenenfalls b3) und gegebenenfalls b4) in Gegenwart von Wasser umgesetzt werden.
- 15 9) Verfahren zur Herstellung einer Primärdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung mit Scherkräften unter 10^8 W/cm³ erfolgt.
- 20 10) Verwendung von Primärdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zur Beschichtung von Holz, Holz furnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Metallen oder beschichteten Metallen, in der Herstellung von Filmen oder Folien, zum Imprägnieren von Textilien oder Leder, als Dispergiemittel, als Pigmentanreibemittel, als Primer, als Haftvermittler, als Hydrophobiermittel, als Waschmittelzusatz oder als Zusatz in kosmetischen Zubereitungen oder zur Herstellung von Formkörpern oder Hydrogelen und als Saat in der Durchführung einer Saatchpolymerisation.

2

Hinzu kommt, daß bei der Umsetzung von Isocyanat in wäßrige Umgebung immer Verluste durch Hamstoffbildung auftreten, die es unmöglich machen, bekannte Rezept eines hydrophoben Polyurethans direkt zu übernehmen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nunmehr, ohne Aufwand hoher Scherkräfte feinteilige Primärdispersionen, die Polyurethan enthalten, zur Verfügung zu stellen, die sowohl eine feine Emulgierbarkeit der Rohstoffe als auch eine Dispergierbarkeit der Produkte ermöglichen.
- 10 Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch wäßrige Primärdispersion, enthaltend mindestens ein Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung
- a) mindestens eines Polyisocyanats,
 - 15 b1) mindestens eines Polyols, das die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]$ ein- oder mehrfach aufweist,
 - b2) gegebenenfalls mindestens eines Polyols, das ein anderes als b1) ist,
 - b3) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen, aufweist,
 - 20 b4) gegebenenfalls mindestens ein monofunktionelles Monomer mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und
 - c) gegebenenfalls mindestens eine ionische oder potentiell ionische Aufbaukomponente,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß
- der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 44 g/mol, an dem Polyol b1) von 10 bis 90 Gew% ausmacht und
- an der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) mindestens 3 Gew.-% ausmacht.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis von Isocyanatgruppen (a) zu Isocyanatreaktiven Gruppen (b) 0,8:1 bis 3:1, vorzugsweise 0,9:1 bis 1,5:1, besonders bevorzugt 1:1.
- 35 Als Komponente a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretidione.

40

5

3) aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5 4) Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriengruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

10 5) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 5) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

15 Als Reaktionspartner der Polyisocyanate a) werden Verbindungen b) mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen eingesetzt, die erfindungsgemäß unterteilt werden in b1) bis b4), wobei b2), b3) und b4) optional sind.

20 Beispielsweise geeignete gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Vorzugsweise werden hydroxylgruppenhaltige Verbindungen oder Monomere, b1) und gegebenenfalls b2), verwendet. Daneben können auch noch Verbindungen b3) verwendet werden, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen aufweisen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen.

25 Geeignete Verbindungen b1) sind solche Polyole, die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]_w$ ein oder mehrfach aufweisen, wobei der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 44 g/mol, an dem Polyol b1) einen Gewichtsanteil von 10 bis 90 Gew%, bevorzugt von 10 bis 50 und besonders bevorzugt von 12 – 35 Gew% ausmacht.

30 Darin bedeutet w eine positive ganze Zahl von 1 bis 200, bevorzugt 2 bis 200, besonders bevorzugt 5 bis 100, ganz besonders bevorzugt 10 bis 100 und insbesondere 20 bis 50.

35 Bevorzugt weisen die Verbindungen b1) ein Molgewicht von mindestens 500 g/mol auf, besonders bevorzugt von 800 bis 5000 g/mol.

Bei den Polyolen b1) handelt es sich bevorzugt um gemischt-alkoxylierte Polyole, bei denen ein geeignetes Startmolekül mit Ethylenoxid und mindestens einem weiteren Alkylenoxid alkoxyliert wird.

40

handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen Einheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder

5 Methylen-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische.

Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere

10 Polyesterdiol oder Polyetherdiol können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

15 Als Polyole b2) kommen sämtliche bekannten zwei- oder höherwertigen Alkohole in Betracht, soweit sie nicht unter die obige Liste der Polyole b1) fallen. Die Polyole b2) können also auch ein niedrigeres Molgewicht als 500 g/mol aufweisen sowie einen Anteil der Struktureinheiten $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$, berechnet mit 44 g/mol, von weniger als 10 oder mehr als 90 Gew% aufweisen.

20 Beispiel sind Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 1458, Poly-1,3-propan-diol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Poly-1,2-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylethanol, Glycerin, Di-trimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcitol (Galactit), Maltit, Isomalt und Polyesterole

25 und Polyetherole auf dieser Basis.

Ebenfalls möglich sind Polyester aus Ausgangsstoffen, wie sie oben genannt wurden. Ebenfalls können Polyole auf Basis OH-Gruppen funktionalisierter Polybutadiene, Polyacrylate, Polysiloxane und Polycarbonate als Monomere b2) eingesetzt werden.

30

Der Anteil der Struktureinheiten $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$, berechnet mit 44 g/mol, an der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) beträgt erfindungsgemäß mindestens 3 Gew%, bevorzugt mindestens 5 Gew% und besonders bevorzugt mindestens 7,5 Gew%. In der Regel beträgt der Anteil nicht mehr als 90 Gew%, bevorzugt nicht mehr als 75 und besonders bevorzugt nicht mehr als 50 Gew%.

35

Beispiele geeigneter Monomere b3) sind Hydrazin, Hydrazinhydrat, Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Isophorondiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Piperazin oder Thiole wie 1,2-Ethanthiol.

40